

3^{ER} MES AGOSTO
1908

Int. Cl.:	CO1B 7/08
-----------	-----------

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 15 463-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento y aparato para la purificación de ácido clorhídrico.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento y a un aparato para purificar ácido clorhídrico sin cambio alguno en la concentración.

En la cloración de compuestos orgánicos se forma como producto secundario el cloruro de hidrógeno en

grandes cantidades que se acumula bien en forma de un gas o en forma de una solución acuosa, según se realice el procedimiento. El cloruro de hidrógeno contiene generalmente una cantidad de impurezas orgánicas que provienen de los componentes de reacción o del medio de reacción. Si el cloruro de hidrógeno se absorbe en agua casi todas las impurezas pasan a la solución acuosa formada cuando la absorción se efectúa bajo condiciones isotérmicas, mientras una cantidad considerable de estas impurezas pasan a la solución acuosa formada cuando la absorción se efectúa bajo condiciones adiabáticas. En el caso de absorción adiabática la proporción está determinada por la solubilidad de las impurezas en el ácido clorhídrico acuoso. Por ejemplo, en un procedimiento de esta clase se obtiene un ácido acuoso al 30 % que contiene desde 50 a 100 mg de benceno por litro o bien de 10 a 50 mg de clorobenceno por litro.

Ya se han efectuado numerosos intentos para eliminar estos constituyentes orgánicos disueltos del ácido clorhídrico mediante procesos basados en destilación. Una seria desventaja de los procesos de esta clase es la gran cantidad de energía que consumen. Además, la concentración del ácido a purificar es cambiada por la destilación. Cualquier cambio en la concentración del ácido durante la purificación es una desventaja, por ejemplo, cuando el ácido a purificar ya está en una concentración comercial standard.

El objeto de la presente invención es un procedimiento sencillo mediante el cual los constituyentes orgánicos disueltos se pueden retirar de un ácido clorhídrico sin ningún cambio apreciable en la concentración del ácido clorhídrico a purificar.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para purificar ácido clorhídrico que contiene disueltas impurezas orgánicas sin ningún cambio apreciable en la concentración del ácido clorhídrico, caracterizado porque las impurezas orgánicas se retiran con una corriente de gas inerte, finamente dispersa, manteniéndose una proporción en volumen entre gas inerte y ácido clorhídrico de 1:1 a 20:1.

A 25°C un ácido clorhídrico al 30 % tiene una presión de vapor relativamente alta de 15,1 mm Hg con relación al HCl y 7,52 mm Hg con relación a agua.

A 30°C la presión de vapor HCl sube hasta 21 mm Hg, mientras la presión de vapor H₂O se encuentra en 10,2 mm Hg. Estas presiones de vapor indican que cuando un gas inerte se sopla a través de un ácido clorhídrico la concentración de este ácido clorhídrico disminuye rápidamente en forma considerable.

Sorprendentemente la concentración de un ácido clorhídrico conteniendo ligeras cantidades de impurezas cambia solo en forma reducida si las impurezas se retiran con una corriente de gas finamente dispersa y cuando se mantiene una proporción en volumen entre el gas y el ácido clorhídrico de 1:1 a 20:1 aproximadamente. La concentración del ácido clorhídrico purificado se reduce en menos de un 3 % y preferentemente en menos de aproximadamente un 1 % en comparación con el ácido clorhídrico sin purificar.

El gas inerte se puede dispersar finamente mediante cualquier dispositivo provisto de taladros, ranuras o placas porosas. Si bien las fritas, fondos de campanas o de tamices son especialmente adecuados para esta finalidad, asimismo es posible emplear simplemente toberas.

La concentración del ácido clorhídrico a purificar es grandemente variable.

5 El procedimiento de la presente invención no está limitado a concentraciones, por ejemplo, tan bajas como hasta un 20 %, ya que purificaciones satisfactorias se obtienen también hasta a concentraciones de un 37 %. El procedimiento de la invención es especialmente económico con las concentraciones standard desde un 29 a 32 % de HCl.

10 Gases inertes adecuados son cualquier gas o mezclas que no reaccionen con el ácido clorhídrico, tales como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, argón o aire. Por razones de economía se dará preferencia al nitrógeno o al aire. La proporción en volumen entre gas inerte y ácido clorhídrico (forma líquida) se encuentra generalmente en la zona de 1:1 a 20:1, especialmente en 3:1 a 10:1.

15 La duración de la introducción de gas es muy variable. Con respecto a tiempos de introducción prolongados, el procedimiento solamente está limitado por consideraciones económicas. Si los periodos de introducción son muy cortos, es importante asegurar que el gas inerte no arrastre gotitas de líquido del ácido clorhídrico. En general, el gas inerte se sopla durante periodos de unos 5 a 30 minutos, siendo los tiempos de tratamiento más largos con mayores proporciones en volumen entre gas inerte y ácido clorhídrico. Así, el tiempo de tratamiento es de unos 5 a 15 minutos para las proporciones en volumen preferentes de 3:1 a 10:1.

25 El procedimiento de la presente invención se puede realizar a temperaturas de 20 a 60°C. Preferentemente se efectúa la purificación a unos 20 a 30°C.

30 Las impurezas orgánicas que se pueden retirar del aci

do clorhídrico acuoso mediante el procedimiento de la presente invención son de naturaleza covalente y tienen una solubilidad relativamente reducida en ácido clorhídrico. Se emplean como disolventes, por ejemplo, en el caso de procesos de cloración, o alternativamente se pueden formar como productos secundarios durante procesos de cloración. Las siguientes impurezas son de mencionar especialmente: hidrocarburos alifáticos y aromáticos inferiores y sus derivados, especialmente los derivados de cloro, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, tales como clorobenceno, diclorobenceno, tolueno y clorotolueno, o los hidrocarburos alifáticos sustituidos, por ejemplo, tetracloruro de carbono y éteres estables a los ácidos. Con especial facilidad se pueden retirar, por ejemplo, el benceno, clorobenceno y diclorobenceno. Las porciones en las que las impurezas están presentes en el ácido clorhídrico está determinada por su solubilidad. En el caso del benceno, por ejemplo, la proporción máxima es de 300 mg por litro de ácido clorhídrico.

Como mínimo un 50 % de las impurezas orgánicas se eliminan por el procedimiento de la presente invención. En la mayoría de las impurezas que se presentan se logra sin dificultad alguna una eliminación de más de un 60 %.

El procedimiento según la presente invención se puede efectuar también en forma continua, sin dificultad, si se sopla la cantidad necesaria de gas inerte finamente dispersado en forma continua a través de un ácido clorhídrico y al mismo tiempo se evacua ácido clorhídrico en la misma proporción en que se introduce ácido clorhídrico impuro. La corriente de gas y el ácido clorhídrico se pueden hacer fluir en contracorriente o bien en corriente en igual sentido. En ambos

casos la corriente de gas inerte se sopla desde abajo a través de la solución.

5 El gas inerte se circula ventajosamente mediante una bomba en cuyo caso el gas fresco se alimenta continuamente al circuito en una cantidad como gas cargado con impurezas sea evacuado, de manera que la proporción en volumen de gas inerte que pasa a través del ácido clorhídrico se mantenga en 1:1 a 20:1.

10 En otra forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención el ácido y/o los gases inertes se vuelven a purificar a continuación por absorción, principalmente con carbón activo. Así, el gas inerte se puede pasar a través del carbón activo después de haber pasado por el ácido clorhídrico. De esta manera es posible absorber
15 impurezas en una cantidad hasta un 13 % en peso del carbón activo empleado. Este procedimiento es de especial ventaja debido a que, por una parte, evita una innecesaria polución por los gases salientes y, por otra parte, el gas purificado se puede volver a emplear para el tratamiento del ácido clorhídrico.
20

Por otra parte, sin embargo, el ácido clorhídrico que ha sido purificado hasta como mínimo un 50 % por su paso a través del gas inerte, se puede someter a una nueva repurificación o purificación fina por absorción, en cuyo caso el
25 carbón activo, por ejemplo, solo se satura hasta el punto en que las sustancias orgánicas pasan a través de 20 volúmenes de lecho, es decir, el contacto del carbón con 20 veces su volumen de ácido clorhídrico.

30 En otra forma de realización del procedimiento de la presente invención la corriente de gas inerte cargada de im-

purezas orgánicas, obtenida después de la purificación del ácido clorhídrico, se puede tratar también en mecheros de residuos, en cuyo caso los constituyentes orgánicos se destruyen cuantitativamente.

5 La invención se refiere además a un aparato para la realización del procedimiento de la presente invención. El procedimiento de la presente invención se describe en detalle a base del dibujo adjunto, que muestra una sección vertical esquemática a través de un aparato adecuado.

10 En la figura significan:

1 = torre para el tratamiento de gas inerte

2 = placa con aberturas

3 = entrada de ácido clorhídrico

4 = entrada del gas inerte

15 5 = salida del gas inerte

6 = salida del ácido clorhídrico.

20 El aparato se compone esencialmente de una torre (1) que está provista en su interior de una o varias placas (2) dotadas de numerosas aberturas, por ejemplo, placas de tamiz o de campanas, en la parte inferior de una entrada de gas inerte (4) y en su extremo superior de la salida de gas inerte (5) y, en su parte superior e inferior de una entrada (3) y salida (6) respectivamente para el ácido clorhídrico.

25 El procedimiento según esta forma de realización preferente se efectúa como sigue:

30 El ácido clorhídrico se pulveriza a través de la entrada del ácido clorhídrico (3), fluyendo hacia abajo hacia la salida (6) a través de las placas adecuadas. Al mismo tiempo el gas inerte es soplado a la torre a través de la entrada (4), fluye hacia arriba a través de las distintas aber-

turas en las placas y se mezcla intimamente en forma finamente dispersa con el ácido clorhídrico, que fluye hacia abajo, siendo arrastradas las impurezas del ácido clorhídrico por el gas inerte a través de la abertura (5) mientras el ácido clorhídrico purificado sale a través de la salida (6). El caudal del gas inerte y del ácido clorhídrico se adaptan entre si de manera que se mantenga la proporción en volumen bajo presión normal de 1:1 a 20:1.

La presente invención representa un procedimiento sencillo y de servicio seguro que permite obtener de un ácido clorhídrico cargado de impurezas inorgánicas un ácido clorhídrico con una pureza adecuada para cualquier finalidad y con una variación de la concentración del ácido inessentialmente variada. Además, la invención presenta las considerables ventajas de lograr un reducido consumo de energía y un rápido paso del ácido clorhídrico, con lo que se aumenta considerablemente la economía del procedimiento.

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento de la invención con más detalle:

Ejemplo 1

Dependencia del nivel de purificación de la temperatura:

Aire a temperatura constante se pasa en un caudal de 20 litros por hora a través de 500 cc de ácido clorhídrico conteniendo impurezas orgánicas. El aire penetra en el líquido a través de una frita en el fondo de la columna presentándose así una fina dispersión. La duración del tratamiento fué de unos 10 minutos con una proporción en volumen entre el aire y el ácido clorhídrico de unos 6:1.

	Acido 1			Acido 2		
	HCl %	Benceno mg/l	Cloroben- ceno mg/l	HCl %	Benceno mg/l	Cloro- benceno mg/l
Condición inicial	30,0	135	35	30,0	34,5	57,6
Tratado a 20°C	29,9	16,5	14,6	29,9	4,5	10,5
Tratado a 40°C	29,4	2,8	3,4	29,7	0,6	0,9
Tratado a 60°C	28,6	1,25	1,9	28,2	0,5	

Si después del tratamiento el ácido clorhídrico se filtra a través de carbón activo, su contenido en impurezas orgánicas se encuentra por debajo del límite detectable.

Ejemplo 2

Trabajo continuo

Acido clorhídrico impurificado se introduce en un recipiente de tratamiento provisto de un embudo goteador que alcanza justo hasta el fondo del recipiente, un rebose que conduce a un recipiente recogedor para el ácido clorhídrico purificado, una entrada de gas en el fondo del recipiente y un tubo de absorción para el gas que pasa a través del recipiente. En forma continua se introducen, gota a gota, 3 litros por hora de ácido clorhídrico y, al mismo tiempo se pasan 20 litros por hora de aire, en forma finamente dispersa, a través del ácido clorhídrico, de manera que el ácido clorhídrico purificado fluya hacia fuera a través del rebose. Se obtuvo una proporción en volumen entre aire y ácido clorhídrico de 6:1 aproximadamente. El paso de ácido clorhídrico total ascendió a 10 litros y en intervalos se determinaron los siguientes análisis:

	Benceno mg/l	Clorobenceno mg/l	HCl %
Acido de partida	118	16	30,0
1ª muestra (después de 10 minutos)	12	5	30,0
2ª muestra (después de 50 minutos)	23	5	30,0
3ª muestra (después de 90 minutos)	19	4	30,0
4ª muestra (después de 130 minutos)	20	4	30,0

El ejemplo 2 demuestra que aproximadamente un 80 % de benceno y aproximadamente un 70 % de clorobenceno fueron eliminados sin ningún cambio en el ácido clorhídrico.

Ejemplo 3

Diferentes impurezas

En el aparato descrito en el ejemplo 1 se trataron 500 cc de un ácido clorhídrico al 30 % impuro, con 3 litros de aire durante un periodo de 10 minutos a 25°C siendo la proporción entre volumen de aire y ácido clorhídrico de 6:1.

	Tolueno mg/l	2-clorotolueno mg/l	3-clorotolueno mg/l	1,4-diclorobenceno mg/l
Acido de partida	2,5	5,2	3,0	2,1
Después del tratamiento	1,20	0,95	indetectable	1,4

La concentración en HCl del ácido no cambió durante el tratamiento y más de un 65 % de las impurezas fueron eliminadas.

Ejemplo 4

En el aparato descrito en el ejemplo 1 se trataron 500 cc de un ácido clorhídrico conteniendo tetracloruro de carbono durante 10 minutos a una temperatura de 25°C. El contenido en cloro orgánicamente ligado se empleó como medida para la eliminación de tetraclorocarbono (según Wickbold):

Acido de partida: 135 mg de cloro orgánicamente ligado por litro

Tratado durante 10 minutos con 10 l/h de aire: 58 mg de cloro orgánicamente ligado por litro

Tratado durante 10 minutos con 20 l/h de aire: 20 mg de cloro orgánicamente ligado por litro

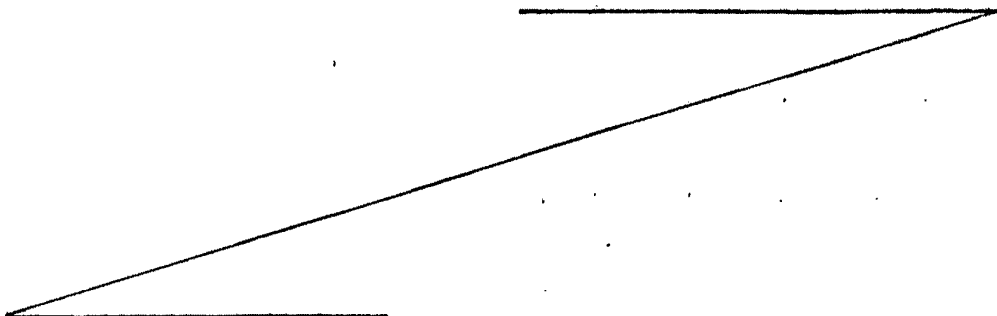
La proporción entre volumen de aire y ácido clorhídrico fué de 3:1 y 6:1 respectivamente.

El cambio en la concentración de HCl fué inferior al límite de la detección analítica.

Ejemplo 5

Repurificación del ácido hidrociorhídrico con carbón activo:

Un ácido clorhídrico tratado como en el ejemplo 1 con una proporción de gas inerte y ácido de 6:1 y que aun contenía las cantidades de impurezas indicadas en la tabla a continuación, se pasó a través de un filtro de carbón activo. Se emplearon 250 cc de carbón activo siendo el paso de ácido de 0,5 litros por hora (densidad aparente del carbón activo particulado: 0,4 kg/l).



5

Tiempo en horas	Acido que fluye al filtro de carbón		Acido que fluye fuera del filtro de carbón	
	Benceno	Clorobenceno	Benceno	Clorobenceno
	mg/l		mg/l	
5	7,25	2,15	0,15	b.d.
12	7,00	2,15	0,25	b.d.
23	4,95	3,50	0,15	b.d.
35	3,50	3,20	0,70	b.d.

10

La tabla indica que se eliminaron la mayoría de las impurezas residuales. Es solo después de 20 volúmenes de lecho que el carbón activo está tan saturado que pequeñas cantidades de benceno pasan a través.

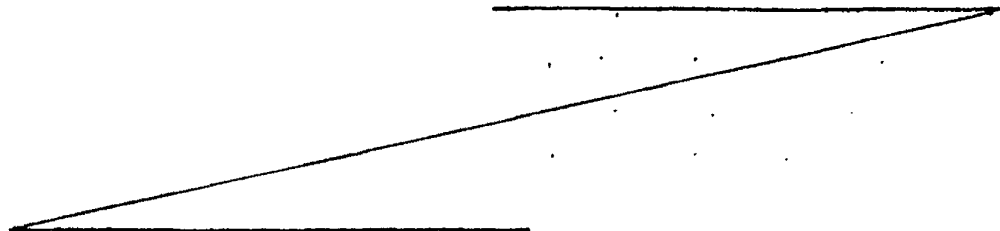
15

Ejemplo 6

20

A través de una columna de fondos de campanas, compuesta de 10 fondos prácticos con aberturas de 50 mm de anchura se condujeron 60 l/h de un ácido clorhídrico al 30 %. Al mismo tiempo se pasó aire a través de la columna en contracorriente en una proporción de 775 litros por hora. La temperatura fué de 25°C. El ácido clorhídrico saliente no mostraba ninguna diferencia en su concentración con el ácido que entraba por la parte superior de la columna, mientras el contenido en impurezas estaba drásticamente reducido, según se aprecia de la tabla a continuación.

25



Sustancia	Contenido en impurezas orgánicas	
	Acido entrante mg/l	Acido saliente mg/l
5 Benceno	78,9	17,8
Clorobenceno	13,6	3,5
Tolueno	1,6	0,7
2-clorotolueno	11,0	2,8
3-clorotolueno	6,4	1,3
10 1,4-diclorobenceno	4,3	0,9

Estas cifras indican el promedio de varias muestras tomadas durante una operación continua.

Ejemplo 7

15 146 μ l de n-heptano se agregaron a 1 litro de ácido clorhídrico al 30 %, seguido de un mezclado durante 7 horas, empleando un agitador magnético. 500 cc de la solución se trataron durante 10 minutos con 30 l/h de aire a temperatura ambiente en un recipiente de tratamiento cuya base estaba

20 compuesta de una frita. El tratamiento no produjo ningún cambio en la concentración del ácido y después de la purificación la proporción en heptano fué solo de 1,6 % superior a la cantidad presentada antes de la purificación. El análisis se efectuó por cromatografía de gas.

Ejemplo 8

25 80 μ l de 1,1-dicloroetileno se agregaron a 1 litro de ácido clorhídrico al 30 % seguido de agitación durante 7 horas en un agitador magnético. 500 cc de la solución se trataron durante 10 minutos con 30 l/h de aire a temperatura ambiente en un recipiente cuya base estaba compuesta de una

30

frita. El tratamiento no produjo ningún cambio en la concentración del ácido. Después de la purificación la proporción en 1,1-dicloroetano fué solo un 1,5 % superior a la cantidad presente antes de la purificación. El análisis se efectuó por cromatografía de gas.

5

Ejemplo 9

130 μ l de metilenciclohexano se agregaron a 1 litro de ácido clorhídrico al 30 % seguido de una mezcla durante 7 horas con un agitador magnético. 500 cc de esta solución se trataron durante 10 minutos con 30 l/h de aire a temperatura ambiente en un recipiente de tratamiento cuya base se componía de una frita.

10

El tratamiento no produjo ningún cambio en la concentración del ácido. No fué posible detectar ningún metilenciclohexano después de la purificación. El análisis se efectuó por cromatografía de gas.

15

+ N O T A +

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 19 de marzo de 1974, bajo el número P 24 13 043.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PURIFICACION DE ACIDO CLORHIDRICO; caracterizándose por lo siguiente:

20

25

30

5 1º.- Procedimiento y aparato para la purificación de ácido clorhídrico, conteniendo disueltas impurezas orgánicas, sin ningún cambio sustancial en la concentración del ácido clorhídrico, caracterizándose el procedimiento porque las impurezas orgánicas se retiran con una corriente de gas inerte finamente dispersa, manteniéndose una proporción en volumen entre gas y ácido clorhídrico de 1:1 a 20:1.

10 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en volumen entre el gas inerte y el ácido clorhídrico es de 3:1 a 10:1.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque después del tratamiento del ácido clorhídrico, el gas inerte y/o el ácido clorhídrico purificado se pasan a través de un absorbente para su ulterior purificación.

15 4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el absorbente es carbón activo.

5º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas inerte es aire o nitrógeno.

20 6º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la corriente finamente dispersa de gas inerte y el ácido clorhídrico se pasan en forma continua a través de un aparato de manera que se mantenga una proporción en volumen entre gas inerte y ácido clorhídrico de 1:1 a 20:1, siendo la corriente de gas opcionalmente circulada y agregándose gas inerte fresco en una cantidad correspondiente al gas cargado de impurezas que se retira del circuito.

25 7º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la corriente de gas inerte conte

niendo las impurezas orgánicas se introduce en un quemador de residuos para destruir las impurezas orgánicas.

5 8^a.- Aparato para la realización del procedimiento reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende una carcasa, como mínimo una placa dentro de la carcasa con aberturas allí dispuestas adaptadas para que pase el gas en forma de una corriente finamente dispersa, una entrada en la carcasa para el gas inerte una salida en la carcasa para el gas inerte, la entrada y salida del gas inerte comunicando con la carcasa por lados opuestos de la placa o de las placas y de una entrada y una salida en la carcasa para el ácido clorhídrico.

10 9^a.- Procedimiento y aparato para la purificación de ácido clorhídrico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

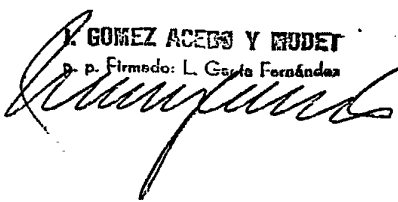
15 Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

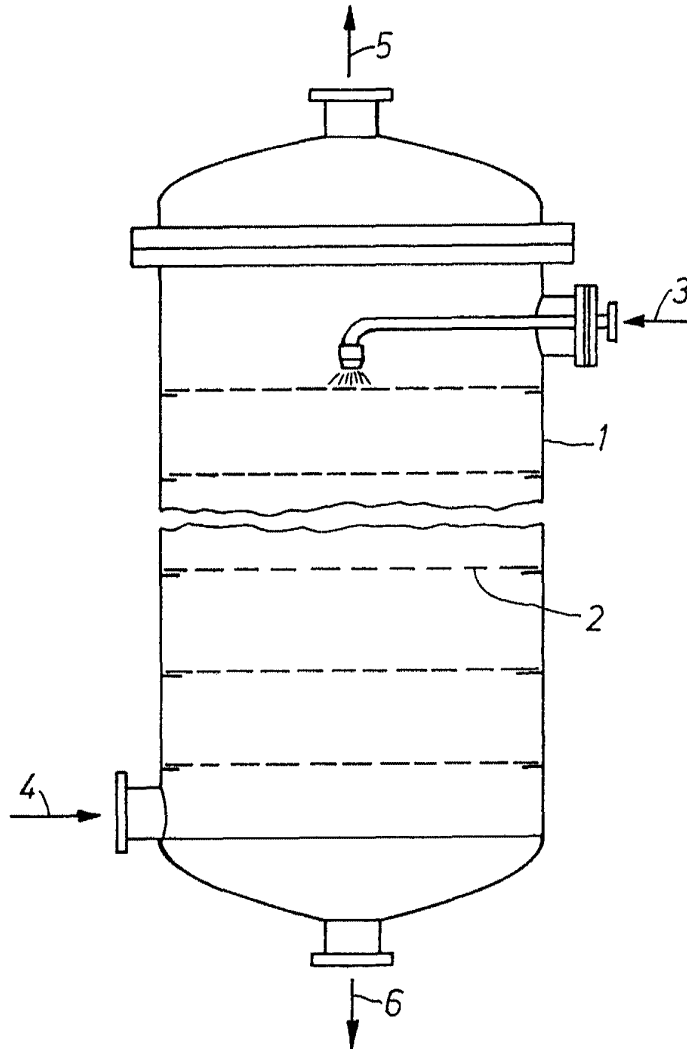
Madrid 18 MAR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

Y. GOMEZ ACEBO Y RUDET

p. p. Firmado: L. Costa Fernández





ESCALA
VARIABLE

FIG. 1

Madrid 18 MAR. 1975

J. GOMEZ AGUDO Y RUDET
p. p. Firmado: L. Gota Fernández